

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Sang-Jin KIM et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: December 24, 2003

Examiner:

For: NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND
METHOD OF PREPARING SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-84156

Filed: December 26, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: December 24, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



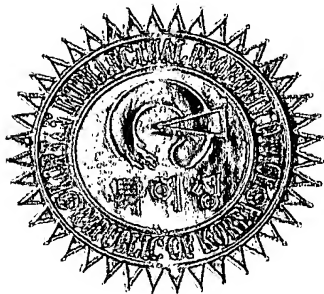
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0084156
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 12월 26일
Date of Application DEC 26, 2002

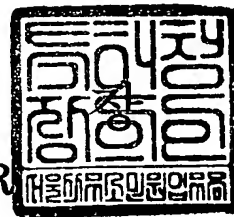
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 11 월 20 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002. 12. 26
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김상진
【성명의 영문표기】	KIM,SANG JIN
【주민등록번호】	731029-1068515
【우편번호】	440-842
【주소】	경기도 수원시 장안구 정자2동 884-4 두견마을벽산3차아파트 354동 1 604호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심규윤
【성명의 영문표기】	SHEEM,KYOU YOON
【주민등록번호】	690216-1674819
【우편번호】	447-010
【주소】	경기도 오산시 오산동 주공아파트 208동 902호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김준섭

【성명의 영문표기】

KIM, JOON SUP

【주민등록번호】

720713-1029321

【우편번호】

442-813

【주소】

경기도 수원시 팔달구 영통동 1000-10 204호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

2 면 2,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

13 항 525,000 원

【합계】

556,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 음극 활물질은 I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.01 내지 0.45인 결정질 탄소 코어; 및 상기 코어를 코팅하며, 터보스트래틱 또는 반어니언 링 구조를 갖고, I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.46 내지 1.5인 준결정질 탄소 셸을 포함한다.

상기 본 발명의 음극 활물질은 천연 흑연과 같은 고결정질의 탄소를 형상 구형화한 후, 이 구형화 분말과 미분 입자와의 조립공정을 통해서 입자표면에 랜덤 배향의 흑연 구조를 갖는 일차 입자를 형성하고, 이 일차 입자를 저결정질의 탄소로 피복하고 고온 열처리하여 표면에 터보스트래틱 또는 반 어니언링 구조를 형성시킨 것으로, 향상된 탭 밀도를 가져 우수한 극판 제조 공정성, 저온 특성을 나타내며, 음극 활물질과 전해액과의 반응성을 억제하여 향상된 방전 용량 및 효율, 수명 특성을 나타낸다.

【대표도】

도 1

【색인어】

음극활물질, 리튬이차전지, 구형화입자, 조립

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법{NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 음극 활물질의 제조 방법을 간략하게 나타낸 공정도.

도 2는 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 SEM 사진.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 SEM 사진.

도 4는 비교예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 TEM 사진.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극 활물질의 TEM 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> [산업상 이용 분야]

<7> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 방전 용량, 효율 및 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<8> [종래 기술]

- <9> 리튬계 이차 전지의 음극 재료로는 비정질 탄소 또는 결정질 탄소가 사용되고 있으며, 이 중에서도 결정질 탄소가 용량이 높아 주로 사용되고 있다. 이러한 결정질 탄소로는 천연 흑연 또는 인조 흑연이 있다.
- <10> 또한, 인조 흑연은 충방전 효율은 높지만, 용량이 낮은 단점이 있고, 천연 흑연은 충방전 용량은 비교적 크지만 충방전 효율이 낮은 단점이 있다. 따라서 이러한 천연흑연과 인조흑연 중에서 고용량 전지를 제조하기 위해서는 천연흑연을 사용하여야 한다. 그러나 천연흑연이 전해액과의 반응성이 매우 크므로, 전해액을 한정하여 사용해야하는 단점이 있다.
- <11> 또한, 최근에는 점점 고용량 전지를 요구함에 따라 용량 증가를 위해서 결정질 탄소의 흑연화도(결정성)를 증가시켜야 한다. 흑연화도를 증가시키기 위한 방법으로 분쇄/분급 공정을 실시하나 이 공정으로는 활물질 형상 자체가 판상으로 되기 쉬워, 극판 제조 특성에 악영향을 미치고 있다.
- <12> 따라서 최근에는 결정질 탄소와 비정질 탄소의 장점을 모두 이용하면서도 형상 개선이 절실히 요구되고 있으며, 그에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- <13> 그 예로, 일본 특허 출원 제 2000-265417 호(삼성 SDI)에 흑연화 촉매 원소를 사용하여 이중 또는 삼중 구조의 음극 활물질을 제조하는 내용이 기술되어 있으며, 이 특허에 기재된 음극 활물질은 결정질 탄소를 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 형성되고, 흑연화 촉매 효과가 있고, 주변 탄소 구조의 개질이 가능한 원소 또는 서로 다른 둘 이상의 원소들이 결합한 화합물을 포함하며, 터보스트래틱 또는 반어니언링 구조를 갖는 준결정질 탄소셀을 포함하는 음극 활물질이다.

<14> 또한, 일본 특허 출원 제 2000-251046 호에는 탄소질 재료를 탄화, 분쇄 및 흑연화 열처리를 거쳐 흑연 분말을 제조하고, 이 흑연 분말을 산화 열처리한 후, 표면을 깎아내어, 흑연 표면의 닫힌 구조(closed structure)를 개방한 뒤, 불활성 가스 중으로 급속 승온시키면서 열처리하여 표면 닫힌 구조를 재형성한 흑연 분말 음극 활물질이 기술되어 있다. 그러나 이 방법으로 제조된 음극 활물질은 전해액과의 내반응성은 우수하나 탄소재를 원료로 하며, 산화열처리 과정을 거침에 따라 방전 용량이 천연 흑연에 비해 떨어진다.

<15> 미국 특허 제 6,403,259 호에는 천연 흑연 또는 인조 흑연을 가공(grinding)한 후, 가공된 천연 흑연 또는 인조 흑연에 탄소층을 코팅하여 고온 방치/회복, 저온 방전 특성이 우수하고, 여러 가지 가공 공정을 통해 최대 1.20/cc의 밀도를 갖는 음극 활물질이 기술되어 있다. 그러나 이 음극 활물질은 탄소층을 코팅한 후, 낮은 온도(1000℃)에서 열처리를 함에 따라 저결정성 탄소 구조가 표면에 존재하여 전해액과의 내반응성이 좋지 않다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량이 크고, 충방전 효율이 우수하고 수명/저온 특성에 유리하며, 극판 제조 공정성이 뛰어난 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

<17> 본 발명의 다른 목적은 상술한 물성을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도 비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.01 내지 0.45인 결정질 탄소 코어; 및 상기 코어를 코팅하며,

터보스트래틱 또는 반어니언 링 구조를 갖고, I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.46 내지 1.5이며, 평균 입경(D50)이 0.1 내지 $15\mu m$ 인 판상의 결정질 탄소 미립자 분말을 포함하는 준결정질 탄소 셀을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

<19> 본 발명은 또한 결정질 탄소를 분쇄하여 판상의 결정질 탄소 입자와 탄소 미립자를 얻고; 상기 판상의 결정질 탄소 입자를 형상 구형화를 실시하여 구형화 결정질 탄소 입자를 제조하고; 상기 구형화 결정질 탄소 입자와 상기 판상 미립자를 조립하여 일차 입자를 제조하고; 상기 일차 입자를 비정질 탄소로 코팅하여 이차 입자를 제조하고; 상기 이차 입자를 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<20> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<21> 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.01 내지 0.45인 결정질 탄소 코어 및 상기 코어를 코팅하며, 터보스트래틱 또는 반어니언 링 구조를 갖고, I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.46 내지 1.5인 준결정질 탄소 셀을 포함한다. 상기 준결정질 탄소 셀에는 평균 입경(D50)이 0.1 내지 $15\mu m$ 인 판상의 결정질 탄소 미립자가 포함되어 있다.

<22> 상기 결정질 탄소 코어의 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.45보다 높은 경우에는 결정화도가 낮아 방전 용량이 저하되며, 준결정질 탄소 셀의 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.46보다 낮으면, 전해액과의 반응성이 커져 초기 효율이 저하되고 또한 1.5보다 높으면 저결정화되어 방전 용량이 저하되어 바람직하지 않다.

- <23> 상기 음극 활물질의 탭밀도는 1.20g/cc 내지 1.50g/cc으로서, 탭 밀도가 1.20g/cc보다 낮으면 활물질의 무게당 부피가 커져, 전지 극판내의 바인더 함량이 증가되어야 하므로, 전지 부피당 활물질 함량이 상대적으로 감소되어 부피당 용량이 감소되는 문제점이 있고, 1.50g/cc 보다 높은 물질로는 제조가 불가능하다.
- <24> 상기 음극 활물질의 평균 입경은 $25 \pm 5 \mu\text{m}$ 이고, BET(비표면적) 값은 2.0 내지 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 상기 음극 활물질의 BET 값이 2.0 미만인 경우에는 방전 용량이 저하되어 바람직하지 않고, 4.0을 초과하는 경우에는 초기 효율이 저하되어 바람직하지 않다.
- <25> 상기 음극 활물질의 (110)면과 (002)면의 X-선 회절 강도를 X선 회절 방법(X ray diffraction)으로 측정한 비율인 $I(110)/I(002)$ 는 0.01 이하이다.
- <26> 상기 음극 활물질에서 탄소 셸의 중량은 음극 활물질 전체 중량에 대하여 0.01 내지 15 중량%이다.
- <27> 본 발명의 음극 활물질의 제조 방법을 첨부된 도 1을 참조로 설명한다. 먼저 결정질 탄소를 분쇄하여 평균 입경(D50)이 5 내지 $50 \mu\text{m}$ 인 판상의 결정질 탄소 입자(이하 "대형 입자"라 한다)와 평균 입경(D50)이 0.1 내지 $15 \mu\text{m}$ 인 판상의 결정질 탄소 미립자(이하 "미분 입자"라 한다)를 제조한다.
- <28> 상기 대형 입자만을 구형화 처리하여 구형화 결정질 탄소 입자를 얻는다. 상기 구형화 입자와 구형화처리하지 않고 남은 상기 판상의 미분 입자를 기계화화적인(mechanochemical) 방법으로 조립하여 일차 입자를 제조한다. 상기 구형화 입자와 판상의 미분 입자의 혼합 비율은 70 내지 99.99 : 0.01 내지 30 중량비가 바람직하다. 혼합 비율이 상술한 범위를 벗어나는

경우에는 구형화 입자와 미립자가 조립되는 것이 아니라 각각 따로 뭉쳐져서 원하는 물질이 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다.

<29> 이와 같이, 분쇄된 판상의 미분 입자를 상기 구형화 입자와 혼합함에 따라, 작은 미립자들이 표면에 조립되어 방전 용량이 증가되는 효과가 있다.

<30> 상기 구형화 입자와 판상 미분 입자와의 조립공정을 통해서, 큰 구형화 입자(평균 입경 5 내지 50 μ m) 표면에 판상 미분 입자(평균 입경 0.1 내지 15 μ m)가 조립됨으로써, 흑연 에지면이 노출되는 것을 감소시키고, 한 입자표면에 랜덤 배향의 흑연구조를 갖게 한다.

<31> 상기 형상 구형화 공정과 조립 공정의 차이를 보면, 형상 구형화 공정은 상기 대형 입자만을, 즉 일반적인 정규 분포를 갖는 입자를 단시간(수 내지 수십분)에 높은 회전수(300 내지 1000rpm)로, 즉 기계적인 전단력(shear force)을 많이 주어 입자 표면을 개질하는 공정이다.

<32> 반면에 조립공정은 상기 구형화 대형 입자(약 20~30 μ m)에 판상의 미분 입자(<5 μ m)를 수 중량% 첨가하고, 전단력을 많이 줄 수 있는 블레이드(blade)(예, 원형)를 사용하여, 낮은 회전수(500 내지 1000rpm)로 회전시켜 기계적인 입자간의 충돌에 의해 입자 조립이 이루어진다. 이러한 미분 입자를 포함하므로, 전도도에도 유리하다. 이때 대형 입자와 미분 입자의 입도 차이는 수십 내지 수백배 차이일 때가 가장 좋다.

<33> 제조된 일차 입자와 비정질 탄소를 50 내지 99.99 중량% : 0.01 내지 50 중량%의 비율로 고상 혼합한다. 상기 비정질 탄소의 중량이 50 중량% 미만일 경우에는 전해액과의 반응성이 높아 초기 효율이 저하되는 문제점이 있고, 99.99 중량%를 초과하는 경우에는 고결정의 일차입자의 함량이 줄어 방전 용량이 저하되어 바람직하지 않다. 상기 비정질 탄소로는 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 사용할 수 있다.

- <34> 상기 혼합물을 비활성 분위기 하에서 2000 내지 3200℃의 온도에서 열처리하여 결정질 탄소 코어와, 이 코어를 코팅하고, 비정질 탄소로부터 유래된 준결정질 탄소 셀을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질이 제조된다. 상기 열처리 공정을 2000℃ 미만에서 실시하는 경우에는 방전 용량이 저하되어 바람직하지 않고 3200℃보다 높은 온도에서의 열처리는 실제로 실시하기가 어렵다.
- <35> 상기 탄소 셀은 표면에 터보스트라틱(turbostratic) 또는 반어니언링(onion ring) 구조를 갖으며, 판상의 결정질 탄소 미립자가 포함되어 있다. 또한 열처리 공정에서 비정질 탄소의 일부가 휘발되면서, 제조된 음극 활물질에서 준결정질 탄소 셀의 함량은 0.01 내지 15 중량%이고, 결정질 탄소 코어의 함량은 80 내지 99.99 중량%이다.
- <36> 상술한 공정으로 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 극판 표면의 결정질의 배향성이 향상되었으며, 극판 밀도를 향상시켜서 극판 공정성을 향상시키고, 보다 다공성 채널(Porous Channel)을 도입함으로써 전해액 함침을 용이할 수 있는 경로를 제공함으로써 전지의 저온특성 및 수명특성을 향상시킨다.
- <37> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <38> (실시예 1)
- <39> 천연흑연을 분쇄하여, 평균 입경(D50)이 30 μ m인 판상의 대형 입자와 판상의 미분 입자(평균 입경(D50)이 2 μ m)를 얻었다. 상기 대형 입자를 구형화처리하여 구형화 결정질 탄소 입자를 제조하였다. 이 구형화 결정질 나노 입자에 분쇄시 얻은 상기 판상의 미분 입자를 혼합하여, 기계적인 방법으로 조립하여 일차 입자를 제조하였다(도 1 참조).

- <40> 상기 일차 입자와 석탄계 핏치를 90 : 10 중량%의 비율로 고상 혼합하여 석탄계 핏치를
상기 일차 입자 표면에 균일하게 코팅한 후, Ar 분위기 하에서 2200℃로 열처리하여 얻은 분말
을 분급하여 평균입경(D50)이 24 μ m 정도의 음극 활물질을 제조하였다.
- <41> (실시예 2)
- <42> 일차 입자와 석탄계 핏치를 95 : 5 중량%의 비율로 고상 혼합한 것 이외에는 상기 실시
예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- <43> (실시예 3)
- <44> 일차 입자와 석탄계 핏치를 85 : 15 중량%의 비율로 고상 혼합한 것 이외에는 상기 실시
예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다.
- <45> (실시예 4)
- <46> 열처리를 1800℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극
활물질을 제조하였다.
- <47> (실시예 5)
- <48> 열처리를 1400℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극
활물질을 제조하였다.
- <49> (비교예 1)
- <50> 천연흑연(중국산)을 분쇄하여, 평균입경(D50)이 30 μ m인 음극 활물질을 얻었다.
- <51> (비교예 2)

<52> 천연흑연(중국산)을 분쇄하여, 평균입경(D50)이 $30\mu\text{m}$ 인 판상의 대형 입자를 얻었다. 이 판상의 대형 입자를 형상 구형화 가공을 실시하여 구형화 분말을 얻었다. 상기 구형화 분말을 분급하여 평균입경(D50)이 $24\mu\text{m}$ 정도의 음극활물질을 제조하였다.

<53> (비교예 3)

<54> 천연흑연(중국산)을 분쇄하여, 평균입경(D50)이 $30\mu\text{m}$ 인 판상의 대형 입자 분말을 얻었다. 상기 판상의 대형 입자 분말을 형상 구형화 가공을 실시하여 구형화 분말을 얻었다. 이 구형화 분말을 Ar 분위기하에서 2200°C 로 열처리하고, 분급하여 평균입경(D50)이 $24\mu\text{m}$ 정도의 음극활물질을 제조하였다.

<55> (비교예 4)

<56> 천연흑연(중국산)을 분쇄하여, 평균입경(D50)이 $30\mu\text{m}$ 인 판상의 대형 입자 분말을 얻었다. 상기 분말과 석탄계 핏치를 90 : 10 중량% 비율로 고상 혼합하여, 상기 분말 표면에 석탄계 핏치를 균일하게 코팅한 후, Ar 분위기하에서 2200°C 로 열처리하여 얻은 분말을 분급을 통해서 평균입경(D50)이 $24\mu\text{m}$ 정도의 음극활물질을 제조하였다.

<57> <탭밀도 측정>

<58> 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 탭 밀도를 다음과 같은 방법으로 MT-1000(장비명, 제조사: Seishin)을 사용하여 측정하였다.

<59> 미리 질량을 측정해 놓았던 용량 100mL의 메스실린더에 숟가락을 이용하여 서서히 분말 시료를 250mm 메쉬를 통해서 100mL 투입하고 마개를 하여 질량(M1)을 측정하였다. 그 질량(M)에서 메스실린더의 질량(M0)을 공제한 것으로 분말 시료(M)의 질량을 구하였다. 다음에 그 상

태의 메스실린더를 고무판에 대고 18mm의 높이에서 500회 낙하시켜 압축된 시료 분말의 부피(V)를 읽어 내었다.

<60> 측정된 질량(M) 및 시료 분말의 부피(V) 값을 이용하여 하기 수학적 식 1에 따라 탭밀도(g/cc)를 계산하였다.

<61> [수학적식1]

<62> $D = (M - M_0) / V$

<63> D : 탭밀도(g/cc)

<64> M₀: 메스실린더의 질량

<65> M : 메스실린더 중의 시료 분말의 질량(g)

<66> V : 500회 낙하후의 메스실린더 중의 시료 분말의 부피

<67> 측정된 탭 밀도 값을 하기 표 1에 나타내었다.

<68> 【표 1】

	형상 가공 유/무	핏치(중량%)	열처리 온도(℃)	탭 밀도(g/cc)
실시예 1	유	10	2200	1.25
실시예 2	유	5	2200	1.20
실시예 3	유	15	2200	1.28
실시예 4	유	10	1800	1.20
실시예 5	유	10	1400	1.21
비교예 1	무	-	-	0.40
비교예 2	유	-	-	1.08
비교예 3	유	-	2200	1.12
비교예 4	무	10	2200	0.55

<69> 상기 표 1에서 보이는 바와 같이 핏치 함량이 증가할수록 표면이 비정질화로 인해 매끄러워져서 밀도 향상을 보인다. 또한 열처리 온도가 증가할수록, 형상 가공시 응력(stress)에 의해 기인된, 비표면적 등이 줄어들어 또한 밀도 증가의 효과를 나타낸다.

- <70> 또한, 천연 흑연을 분쇄한 후, 형상 구형화공정을 통해서 탭 밀도가 0.4에서 1.0g/cc 이상으로 증가하였음을 알 수 있다.
- <71> 이때 형상변화를 살펴보면, 천연 흑연을 분쇄한 후에는 도 2에 나타난 것과 같이(비교예 1), 린편상 또는 판상의 입자로 존재한다. 이 입자를 형상 구형화/미분 입자와의 조립, 피복 및 열처리 공정을 거쳐 도 3과 같은 입자(실시에 1)가 얻어지면서 탭밀도가 증가하는 것이다. 이와 같이, 형상 구형화 공정을 통해서 탭 밀도가 대폭 향상됨에 따라 슬러리 제조 및 극판 제조공정이 유리해진다.
- <72> 또한, 비교예 1(도 4)의 경우는 활물질인 천연흑연의 판상구조가 표면에 드러나 있는 형태인 반면, 실시예 1의 구조를 나타낸 도 5a 및 도 5a의 말단부 중 하나를 나타낸 도 5b를 보면 표면 구조가 터보스트래틱(turbostratic) 또는 반 어니언 링(onion ring)구조를 갖는다. 터보스트래틱 구조란 극단적으로 낮은 결정도 및 작은 결정 크기를 나타내어 비정질 구조와 유사하며 다소 무질성한 방향성(orintaion)을 나타내는 구조를 의미한다. 이 구조는 고결정질의 코어 위에 적당량의 저결정질의 탄소를 코팅 및 고온 열처리함으로써 표면의 저결정질의 탄소가 준결정질로 성장하면서, 말단이 이러한 표면 구조를 갖는다. 도 5a의 경우를 보면 표면에 균일하게 분포되어있음을 알 수 있다. 이러한 표면구조에 의해 전해액과의 분해 반응을 억제시켜, 전지 효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- <73> <라만 강도비 측정>
- <74> 이와 같이 코어와 표면의 탄소 셀의 이중구조를 갖으므로, 라만 강도비를 다음과 같은 측정 방법으로 표면의 결정화도를 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

<75> 514.5nm 파장의 아르곤 이온 레이저를 사용하며, 노출시간 60초로 하여 흑연 표면의 1360cm^{-1} (D 밴드, 불규칙(disorder))와 1580cm^{-1} (G 밴드, 규칙(order))의 피크 면적을 측정하였다. 그리고 그 면적비 D/G를 구하였다. 또한, 코어와 표면의 탄소 셀을 구분하여 측정하기 위해서 음극 활물질 분말을 산으로 에칭(etching) 전후로 측정하였다.

<76> 코어는 그 값이 0.45 이하로 고결정화도를 갖고, 이에 비해 표면의 탄소셀은 0.46 내지 1.5의 준 결정성을 띤다. 이때 탄소셀의 열처리 온도가 낮으면(2000°C 이하) 저결정화도(1.5이상의 값)을 갖는다.

<77> 【표 2】

	형상 가공 유/무	에칭(중량%)	열처리 온도($^{\circ}\text{C}$)	라만 강도비($1360\text{cm}^{-1}/1580\text{cm}^{-1}$)	
				코어(에칭 후)	표면(에칭 전)
실시예 1	유	10	2200	0.40	0.65
실시예 2	유	5	2200	0.39	1.20
비교예 1	무	-	-	0.35	0.40

<78> 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 스타디엔 부타디엔고무(SBR)/카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)를 결합제/증점제로 사용하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Cu 포일에 도포한 후, 건조하여, 극판 합제 밀도가 1.6g/cc 가 되도록 압연한 후, Li 금속을 대극으로 사용하여, 2016 코인 타입 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는 1몰 LiPF_6 를 포함하는 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/프로필렌카보네이트의 혼합물(30:60:10 부피비)을 사용하였다.

<79> 또한, 상기 동일 음극 극판을 사용하고, 양극으로 LiCoO_2 를 사용한 750mAh급각형 온 전지를 제조하였다.

<80> 상기 반쪽 전지와 온 전지의 저온 및 수명 특성을 다음과 같이 평가하였다.

- <81> 저온 평가는 상온에서 0.5C(375mA) 충전 후, -20℃ 4시간 방치 후, 0.5C(375mA) 방전 용량을 측정하였다. 저온 특성(%)은 상온 0.5C 방전 용량 대비 저온 0.5C 방전 용량으로 나타내었다.
- <82> 수명 평가는 상온에서 1C(750mA)로 충전 후, 1C(750mA)로 방전하는 것을 1 사이클로 하여 100 사이클까지 평가하였다. 수명(%)은 첫 사이클 용량 대비 100 사이클로 나타내었다.
- <83> 반쪽 전지의 방전 용량과 초기 효율의 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 표 3에서 보면, 실시예 1 내지 5의 경우, 핏치의 함량이 많을수록 방전용량은 낮아지고, 초기 효율은 증가하는 경향을 보였다. 또한 같은 핏치함량의 경우 열처리 온도가 높을수록 방전용량이 증가하였다. 이에 비해 비교예의 경우는 전해액과의 분해반응을 막아줄 핏치가 없거나 그 양이 상대적으로 부족하여, 초기 효율이 상대적으로 낮음을 알 수 있다.
- <84> 【표 3】

	형상 가공 유/무	핏치(중량%)	방전 용량(mAh/g)	초기 효율(%)
실시예 1	유	10	355	94.5
실시예 2	유	5	355	93.0
실시예 3	유	15	340	95.0
실시예 4	유	10	345	94.0
실시예 5	유	10	340	94.0
비교예 1	무	-	355	80.0
비교예 2	유	-	355	84.0
비교예 3	유	-	353	86.0
비교예 4	무	10	350	90.0

- <85> 상기 온 전지의 수명 특성과 저온 특성 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 수명특성과 저온방전특성을 살펴보면, 수명 특성은 반쪽 전지의 효율과 비슷한 특성을 나타냈고, 저온 방전 특성은 탭 밀도와 상관관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 탭 밀도가 증가할수록 극판

내의 미세 기공이 적어서, 저온(-20°C)에서의 유기 전해액의 거동이 보다 유리하며, 저온 특성이 우수한 것으로 생각된다.

<86> 【표 4】

	형상 가공 유/무	펫치(%)	수명(%) (100회/1회)	저온 특성(%) (-20°C /상온)
실시예 1	유	10	94	65
실시예 2	유	5	90	55
실시예 3	유	15	93	58
실시예 4	유	10	92	56
실시예 5	유	10	92	50
비교예 1	무	-	65	25
비교예 2	유	-	68	42
비교예 3	유	-	72	46
비교예 4	무	10	70	30

<87> <X선 회절 피크 강도 비(I_{110}/I_{002}) 측정>

<88> 흑연 입자배열의 이방성이 커질수록 (002) 피크의 강도는 작아지고 (110) 피크의 강도는 $I(110)/I(002)$ 는 증가하게 된다. 이와 같이 $I(110)/I(002)$ 는 흑연 입자의 배향성을 나타내어 준다. 흑연 입자의 배열이 랜덤(anisotropic)할수록 리튬이온의 빠른 탈삽입이 가능하여 고율 특성이 향상된다.

<89> 재현성 있는 $I(110)/I(002)$ 값을 얻기 위해서는 주 피크, 즉 (002) 피크의 강도가 10,000 카운트(counts) 이상이 되도록 주사속도를 정해주어야 하며 본 특허에서는 $0.02^{\circ}/1\text{초}$ 의 주사속도로 분말법에 의해 측정하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

<90> <BET 측정>

<91> 분말을 200°C 진공 건조한 후, 질소 가스에 의해, 멀티측정법에 의해서 상대적 압력 0.2 기압 하에서 측정하여(장비명: ASAP-2010, 제조사: micromertics), 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

<92> 【표 5】

	X선 회절 피크 강도비(I_{110}/I_{002})	BET(m^2/g)
실시예 1	0.0087	2.9
실시예 2	0.0068	3.5
실시예 3	0.0090	2.3
실시예 4	0.0083	3.3
실시예 5	0.0093	3.6
비교예 1	0.0032	7.1
비교예 2	0.0041	6.7
비교예 3	0.0049	6.1
비교예 4	0.0051	5.7

<93> 상기 표 5에 나타낸 것과 같이, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4 모두 X선 회절 피크 강도비는 0.01 이하이나, BET 값이 실시예 1 내지 5의 경우에는 2.0 내지 4.0 m^2/g 의 범위에 속하는 반면 비교예 1 내지 4는 5.7 내지 7.1의 값을 가지므로 비교예 1 내지 4의 전지는 초기 효율이 저하될 것을 예측할 수 있다.

【발명의 효과】

<94> 본 발명의 음극 활물질은 천연 흑연과 같은 고결정질의 탄소를 형상 구형화한 후, 이 구형화 분말과 미립자와의 조립공정을 통해서 입자표면에 랜덤 배향의 흑연 구조를 갖는 일차 입자를 형성하고, 이 일차 입자를 저결정질의 탄소로 피복하고 고온 열처리하여 표면에 터보스트 래틱 또는 반 어니언링 구조를 형성시킨 것으로, 향상된 탭 밀도를 갖아 우수한 극판 제조 공정성, 저온 특성을 나타내며, 음극 활물질과 전해액과의 반응성을 억제하여 향상된 방전 용량 및 효율, 수명 특성을 나타낸다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.01 내지 0.45인 결정질 탄소 코어; 및

상기 코어를 코팅하며, 터보스트래틱 또는 반어니언 링 구조를 갖고, I(1360)면과 I(1580)면의 라만 스펙트럼 강도비인 $Ra(I(1360)/I(1580))$ 가 0.46 내지 1.5이며, 평균 입경(D50)이 0.1 내지 $15\mu\text{m}$ 인 판상의 결정질 탄소 미립자 분말을 포함하는 준결정질 탄소 셀을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 1.20 내지 1.50g/cc의 탭 밀도를 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 결정질 탄소는 천연 흑연 또는 인조 흑연인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 비정질 탄소는 석탄계 찌꺼기 또는 석유계 찌꺼기인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 준결정질 탄소 셀의 함량은 전체 음극 활물질 중량에 대하여 0.01 내지 15 중량%인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 평균 입경이 $25.45\mu\text{m}$ 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 BET(비표면적)값은 2.0 내지 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 음극 활물질의 (110)면과 (002)면의 X-선 회절 피크 강도비인 $X(I(110)/I(002))$ 는 0.01 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

【청구항 9】

결정질 탄소를 분쇄하여 판상의 결정질 탄소 입자 및 결정질 탄소 미립자를 얻고;

상기 판상의 결정질 탄소 입자를 형상 구형화를 실시하여 구형화 결정질 탄소를 제조하고;

상기 구형화 결정질 탄소와 상기 판상의 결정질 탄소 미립자를 조립하여 일차 입자를 제조하고;

상기 일차 입자를 비정질 탄소로 코팅하여 이차 입자를 제조하고;

상기 이차 입자를 열처리하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 구형화 결정질 탄소와 판상의 결정질 탄소 미립자의 혼합비는 70 내지 99.99 : 0.01 내지 30 중량비인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 11】

제 9 항에 있어서, 상기 일차 입자와 비정질 탄소의 혼합비는 50 내지 99.99 중량% : 0.01 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 12】

제 9 항에 있어서, 상기 열처리는 2000 내지 3200℃에서 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【청구항 13】

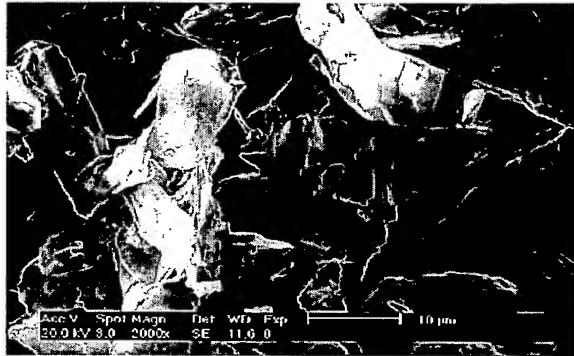
제 9 항에 있어서, 상기 판상의 결정질 입자의 평균 입경(D50)은 5 내지 50 μ m이고, 상기 판상의 결정질 미립자의 평균 입경(D50)은 0.1 내지 15 μ m인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

【도면】

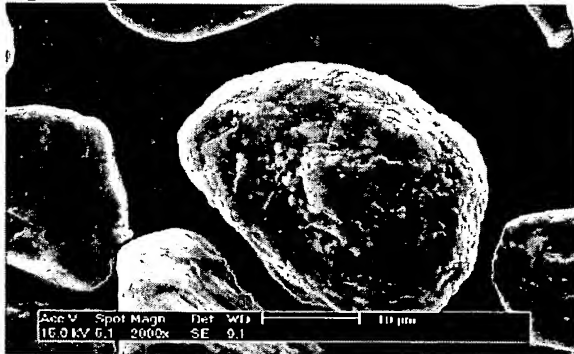
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5a】



【도 5b】

